



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re the Application of

Yasuo MATSUMURA et al.

Application No.: 10/658,811

Filed: September 10, 2003

Docket No.: 117092

For: TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGES CONTAINING SPECIFIED
BINDER RESIN, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, DEVELOPER FOR
DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGES, AND IMAGE FORMING METHOD

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:


Japanese Patent Application No. 2003-079277 Filed March 24, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,


James A. Oliff
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/emt

Date: January 15, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

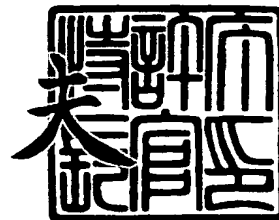
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 9 2 7 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 7 9 2 7 7]

出 願 人 富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-00140

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 松村 保雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 柳田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 芹澤 学

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 谷口 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 久保 勉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清徳 滋

【特許出願人】**【識別番号】** 000005496**【氏名又は名称】** 富士ゼロックス株式会社**【代理人】****【識別番号】** 100079049**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中島 淳**【電話番号】** 03-3357-5171**【選任した代理人】****【識別番号】** 100084995**【弁理士】****【氏名又は名称】** 加藤 和詳**【電話番号】** 03-3357-5171**【選任した代理人】****【識別番号】** 100085279**【弁理士】****【氏名又は名称】** 西元 勝一**【電話番号】** 03-3357-5171**【選任した代理人】****【識別番号】** 100099025**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福田 浩志**【電話番号】** 03-3357-5171**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006839**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

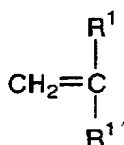
【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、及びその製造方法、並びに、静電荷像現像用現像剤、画像形成方法

【特許請求の範囲】

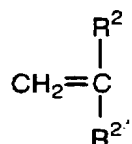
【請求項 1】 下記構造式（１）で表される構造を有し、ガラス転移温度が 50℃以上の高 T_g 単量体と、下記構造式（２）で表される構造を有し、ガラス転移温度が 50℃未満の低 T_g 単量体と、下記構造式（３）で表される構造を有する親水性単量体と、の組み合わせからなる共重合体を有する結着樹脂を主成分とすることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【化 1】

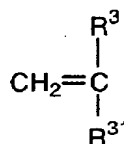
一般式（１）



一般式（２）



一般式（３）



（構造式（１）～（３）中、R¹、R²及びR³は、水素原子、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、パーフルオロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ハロゲン基、カルバゾール基、ピロリドン基、フォルマール基、シクロヘキシル基、更に官能基を有するアルキル基、又は更に官能基を有するアルキルエステル基を表す。R^{1'} 及び R^{2'} は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、パーフルオロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ハロゲン基、カルバゾール基、ピロリドン基、フォルマール基、シクロヘキシル基、更に官能基を有するアルキル基、又は更に官能基を有するアルキルエステル基を表す。R^{3'} は、親水性基を表す。）

【請求項 2】 請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーと、キャリアとを含むことを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法であって、少なくとも前記結着樹脂を含む粒子を分散した分散液中で、該粒子を凝集して凝集粒子を得る凝集工程と、該凝集粒子を加熱して融合させる融合工程と、を少

なくとも有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】 静電荷像担持体上に静電潜像を形成する工程と、現像剤を用いて前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体上に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程と、を有する画像形成方法であって、前記現像剤として、請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 5】 静電荷像担持体上に静電潜像を形成する工程と、現像剤を用いて前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体上に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程と、を有する画像形成方法であって、前記現像剤として、請求項 2 に記載の静電荷像現像用現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法または静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤により現像する際に用いられる静電荷現像用トナー、及びその製造方法、並びに、静電荷像現像用現像剤、画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真法など静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、その技術の発展と市場要求の拡大に伴い複写機、プリンターなど現在様々な分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写・定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる 2 成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる 1 成分現像剤とがある。

前記トナーの製造方法は通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、離型剤等とともに熔融混練し、冷却後微粉碎し、さらに分級する混練粉碎製法が使用され、これらトナーには、必要であれば流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。

【0003】

通常の混練粉碎製法では、トナー形状及びトナーの表面構造は不定形であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化することから意図的なトナー形状及び表面構造の制御は困難である。また特に粉碎性の高い材料である場合、現像機中における機械力などにより、さらに微粉の発生を招いたり、トナー形状の変化を招いたりすることがしばしばである。これらの影響により2成分現像剤においては、微粉のキャリア表面への固着により現像剤の帯電劣化が加速されたり、1成分現像剤においては、粒度分布の拡大によりトナー飛散が生じたり、トナー形状の変化による現像性の低下により画質の劣化が生じやすくなる。

【0004】

また、ワックスなどの離型剤を内添してトナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせにより表面への離型剤の露出が影響されることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与されたやや粉碎されにくい樹脂とポリエチレンのような脆いワックス型離型剤との組み合わせではトナー表面にはポリエチレンの露出が多く見られる。これらは定着時の離型性や、感光体上からの未転写トナーのクリーニングには有利であるものの、表層のポリエチレンが機械力により容易に移行するために現像ロールや感光体、キャリアの汚染を生じやすくなり、信頼性の低下につながる。またトナー形状が不定形であることにより、流動性助剤を添加しても流動性が充分とはならず、使用中機械力の作用によってトナー表面の微粒子が凹部分へ移動し、これによって経時的に流動性が低下したり、流動性助剤のトナー内部への埋没がおきることで、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。またクリーニングにより回収されたトナーを再び現像機に戻して使用すると、さらに画質の低下を生じやすい。これらを防ぐためにさらに流動性助剤を増加すると、感光体上への黒点の発生や助剤粒子の飛散が生じるという状態に陥る。

【0005】

近年、意図的にトナー形状及び表面構造を制御する方法として乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。この乳化重合凝集法は、通常1ミクロン以下の、微粒化された原材料を出発物質とするため原理的に小径トナーを効率的に作製することができる。詳しく述べると、一般に乳化重合などにより樹脂

分散液を作製し、一方溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作製し、これらの樹脂分散液と着色剤分散液を混合し、トナー粒径に相当する凝集粒子を形成し、その後加熱することによって凝集粒子を融合合一しトナーとする製造方法であるが、通常これらの方法ではトナー表面と内部は同様の組成となるため意図的に表面組成を制御することは困難である（例えば、特許文献1及び2参照。）。

【0006】

この問題に関しては、乳化重合凝集法におけるトナーにおいても内部層から表面層への自由な制御を行うことにより、より精密な粒子構造制御を実現する手段が提案されてきている。これらのトナーの小径化が容易で、かつ精密な粒子構造制御が実現されてきたことにより従来の電子写真画像の画質は飛躍的に高まり、しかも高い信頼性との両立が可能となってきた（例えば、特許文献3参照。）。

【0007】

一方、近年上記のようなトナー・現像剤技術を用いた電子写真による画像形成法は、デジタル化・カラー化の進展によって、印刷領域の一部へ適用されはじめ、オンデマンドプリンティングを初めとするグラフィックアーツ市場における実用化が顕著となり始めている。グラフィックアーツ市場とは、版画のようなもので印刷した部数の少ない創作印刷物や、筆跡・絵画などのオリジナルの模写、複写、そしてリプロダクションとよばれる大量生産方式による印刷物製造関連業務市場全般を指し、印刷物の製造に関わる業種・部門を対象とする市場であると定義される。例えば、たとえばショートラン印刷市場においては、電子写真法における無版印刷の特徴を生かしてモノクロ印刷のみならず、富士ゼロックスColorDocuTech60で代表されるようなショートランカラー市場をターゲットとする技術が開発され、画質、用紙対応性、製品価格、枚あたり価格の観点で大きな進展が見られつつある（例えば、非特許文献1参照。）。

【0008】

しかしながら、本来の本格的従来型印刷と比較した場合、無版印刷としてのオンデマンド性の特徴はあるものの、その色再現域、解像度、光沢特性に代表される画質、質感、同一画像内における画質均一性、長時間連続プリント時の画質の維持性、高画像密度時のトナー消費量に起因する高枚あたり価格、より薄い紙、

より厚い紙に対する対応性、画像定着時のオイルなどに起因する画像欠陥や筆記性不良、高速での高温定着による高消費電力、高温高圧での画像定着に起因する用紙の伸び、カール、波うち、両面時のトンボレジストレーションのずれ等が生じ、問題となりやすい。また原理的に比較的低軟化点の低分子樹脂からなるトナー画像を熱定着することから、画像の熱や機械的耐久性に関し、印刷画像よりも弱い場合があり、幾重にも折り曲げられたり、製本され多重に重ねられて高加重状態で高温下にさらされた場合、画像の欠損やブロッキング、オフセット、屋外暴露に伴う耐光性、耐候性など様々なストレスに対する耐久性に問題を生じる場合がある。

このように本格的に印刷を代替し、グラフィックアーツ領域において特に生産材としての市場価値を訴求するためには、まだ数々の課題があることがわかってきている。

【0009】

色再現領域に関しては、電子写真領域で実用されている顔料の種類は本来の従来の印刷インクで使用されている種類に比べて少なく、さらなる高性能着色材の技術が必要である。グラフィックアーツ領域における使用条件は、オフィス市場に比較し多岐にわたるために、高度な色再現性のみならず、耐熱、耐光、耐水、耐油、耐溶剤、耐擦掻性、折り曲げ強度など画像に様々な耐久性が要求されることとなる。解像度は画像処理システム、感光体、露光などのシステムともにトナーの粒径と分布に制限されやすいが、小径トナーを帯電、現像、転写、定着、クリーニングなどの各プロセスで効果的に、かつ信頼性高く使用することには大きな技術課題がある。例えば、小径トナーを均一帯電するためのキャリア、または帯電ブレード、帯電ロールの設計、背景部汚れを発生せずに、高い画像濃度を得る現像システム、精細かつ高い転写効率で転写を実現する転写システム、小径トナーと様々な紙種との組み合わせに対応する定着システム、そして小径トナーを完璧に感光体上または中間転写体上から除去し、安定な画質を実現するクリーニングシステムなどである。

【0010】

画像の面内均一性や欠陥を改善するには、画像形成システムにおける現像剤の

現像能力の均一性制御が重要となる。画質の維持性の印刷市場要求に答えるには数千枚にわたる連続プリントにおいても安定した帯電性を示し安定で均一な現像を維持し、温度や湿度などに対する環境依存性の少ない高耐久な現像剤が必要であり、紙粉や異物影響を回避でき、高耐久で欠陥やノイズを発生させにくくし、面内濃度を均一に維持できる現像システムとして最適化されなければならない。

感光体または中間転写体からの転写のシステムにおいては、現状の電子写真では静電転写システムが一般的であるが、色重ねによるトナーの画像厚みが大きくなるカラー画像の場合、転写におけるトナーの飛散などによる画像劣化を抑制するために、トナーの電界内挙動を精密に制御するための最適化がトナー材料側及び転写システム側から必要であり、場合によっては粘着転写など静電気力によらない、抜本的にトナー飛散を抑止できる転写システムなども必要となってくる。

クリーニングシステムとしては、高耐久の感光体と合わせて、ブレード、静電ブラシ、磁性ブラシ、ウェブ、現像同時クリーニングなどの方法で、小径かつ球形など形状制御されたトナーを信頼性高く連続的に、環境依存なくクリーニングしていくシステムをやはりトナー材料、構造、ハードシステムから最適化していくことが重要である。

【0011】

枚あたり価格に対してはトナーの小径化と着色剤量の最適化によってトナー消費量を低下させる必要があり、そのことがまた、画質の均一性へも影響を与えやすくなる。さきに述べたような手段により高信頼な画像形成システムを実現することで、印刷において価格影響のおおきい“ヤレ”（安定画質を得るための廃棄出力分）を少なくしたり、メンテナンス負荷を減らしたりすることも、實際上枚あたり価格を少なくしていくためには重要である。

【0012】

薄紙、厚紙への対応のためには、定着ロールなど定着部材からの定着後剥離がたとえ薄紙のような腰のない紙やプラスチックフィルムなどに対しても容易であることや塗工紙や厚紙定着時にも電力消費量を抑制できる低温定着可能なトナー材料が必須である。低温や低圧力での定着は用紙へのストレスを低減し、用紙の伸びやカール、波うちを抑制でき、レジずれなどの問題を解消することもできる

。オイルによるしみ、筋などの画像欠陥や筆記性不良を回避するためには、オイルレス定着装置や離型材をトナー内部に含有するオイルレストナーが必要になる。

また、通常の印刷画像と比較しても遜色なく、様々な使用状況下で問題を発生させない画像耐久性を実現するには、従来のトナーに使用されている樹脂特性をさらに大幅に改善しなければならない。

【 0 0 1 3 】

画像の光沢特性をより自由度高く、かつ均一とするためにはトナーの粘弾性制御とともに定着装置の最適化が重要である。オフセット印刷を基準とする高品位な画像を得るためには、使用する紙に対し、最適な光沢を実現できることが市場価値を高めるために重要であり、トナー、紙、定着システム 3 者からの最適化が必要である。

さらにオンデマンド印刷などの分野において近年訴求されている特徴としては、その環境負荷性能がある。印刷業務をネットワークによりオンデマンド化することで在庫をもたず、または最小化することで、通常の印刷などで発生しやすい印刷物の在庫、移動や廃却に伴う環境負荷を低減することができる。また通常の印刷機で使用するインキに使用される有機溶剤を、通常の電子写真で用いる乾式トナーにおいては使用しないことから、VOC などに伴う環境負荷を、根本的に低減できる。ただし、さらなる改善のためには、画像の定着やハードウェアのコンディション維持に伴う電気エネルギーの低減のみならず、定着時に発生する加熱熔融された樹脂からの臭気や揮発分の低減または不使用、小径トナー成分の機外排出抑制なども、重要な課題であり、また廃棄されたトナーや印刷紙のリサイクル性も考慮されていく必要がある。

このように、グラフィックアーツ市場及びショートラン（軽印刷市場と言っても良い）市場の要求に応えるためには、従来の電子写真技術を、システムとして、さらに高度に発展させた技術が必要となってきた。

【 0 0 1 4 】

このような状況下、単に紙上の画像のみならず、広告、看板、ポスターなど様々な用途へ適用可能となるためには耐久性、耐候性の高い画像の実現が重要であ

る。そのためには着色材種の選択、着色材の化学構造、分散構造のみならずそれら着色材のマトリクスとなる結着樹脂の化学構造や物性、添加剤の選択も重要である。

【 0 0 1 5 】

また、従来からビニル系単量体を構成成分とする樹脂を用いたトナーは一般的に使用されてきたが、構成する単量体の大部分はスチレン系単量体からなるものであった。これは、スチレン系単量体がビニル系単量体として極めて安価であり、かつスチレンを単量体成分として樹脂中に含有すると脆性が高まることで混練粉砕製法によるトナーにおける粉砕効率が高まり、安価なトナーが得られることが背景となっている。

しかしながら、スチレンは日射による黄化などの耐光性やもともと有する脆性による画像強度の問題など、より広範な暴露環境における様々な使用条件下で問題を発生することが多かった。

【 0 0 1 6 】

スチレン系単量体を用いないビニル系トナー用結着樹脂としては、結晶性ポリオレフィン系共重合体が提案されているが、結晶性ポリオレフィンとは低温定着性能の獲得には有利なものの、定着画像の透明性や画像耐久性に若干弱い傾向があり、高画質カラー複写市場やグラフィックアーツ市場を考慮した場合限界がある（例えば、特許文献 4 ～ 7 参照。）。

【 0 0 1 7 】

この様な状況下、既述の乳化重合凝集法におけるトナーにおいては、必ずしも樹脂の脆性がトナー製造上制限とならないことから、様々な単量体構成からなる樹脂の使用が可能となることが判ってきた。

しかし、従来のトナーの製造方法においては、樹脂、顔料その他添加剤を混合し、加熱混練し、粉砕、分級して所望の粒径を有するトナーを得るが、このとき混練時の加工温度は、1 0 0 ℃ ～ 2 5 0 ℃ とほぼトナーを紙のような転写媒体上で、加熱ロールなどにより定着する温度とほぼ同等であることから、温度選択性を有する反応システムをトナー中に盛り込むことには困難があった。

【 0 0 1 8 】

【特許文献 1】

特開昭 6 3 - 2 8 2 7 5 2 号公報

【特許文献 2】

特開平 6 - 2 5 0 4 3 9 号公報

【特許文献 3】

登録特許 3 1 4 1 7 8 3 号公報

【特許文献 4】

特開平 9 - 2 1 8 8 5 3 号公報

【特許文献 5】

特開平 9 - 3 2 9 9 1 7 号公報

【特許文献 6】

特開平 1 0 - 1 8 6 7 2 4 号公報

【特許文献 7】

特開平 1 0 - 1 8 6 7 1 6 号公報

【非特許文献 1】

日本画像学会誌, 2 0 0 1 年, V o l . 4 0 , N o . 2

【0 0 1 9】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記問題点を解決することを課題とする。すなわち、本発明は、広色再現範囲を有する高画質かつ高耐久のカラー画像を形成でき、熱定着時の臭気や揮発分の発生を低減でき、優れた耐光性及び現像・転写性を示し、鮮明で高画質な画像が得られる静電荷像現像用トナー、該静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像用現像剤および画像形成方法を提供することを課題とする。

【0 0 2 0】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、スチレン系単量体を使用しない結着樹脂の検討を行ってきた結果、親水性の高い単量体と、高いガラス転移温度を有する単量体と、低いガラス転移温度を有する単量体からなる共重合体を有する結着樹脂を主成分とするトナーが、前記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

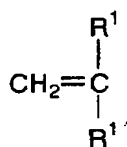
即ち、本発明は、

<1> 下記構造式(1)で表される構造を有し、ガラス転移温度が50℃以上の高T_g単量体と、下記構造式(2)で表される構造を有し、ガラス転移温度が50℃未満の低T_g単量体と、下記構造式(3)で表される構造を有する親水性単量体と、の組み合わせからなる共重合体を有する結着樹脂を主成分とすることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

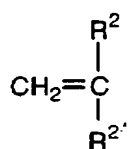
【0021】

【化2】

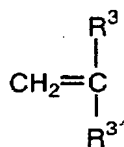
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0022】

(構造式(1)～(3)中、R¹、R²及びR³は、水素原子、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、パーフルオロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ハロゲン基、カルバゾール基、ピロリドン基、フォルマル基、シクロヘキシル基、更に官能基を有するアルキル基、又は更に官能基を有するアルキルエステル基を表す。R^{1'}及びR^{2'}は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、パーフルオロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ハロゲン基、カルバゾール基、ピロリドン基、フォルマル基、シクロヘキシル基、更に官能基を有するアルキル基、又は更に官能基を有するアルキルエステル基を表す。R^{3'}は、親水性基を表す。)

【0023】

<2> 少なくとも前記結着樹脂を含む粒子を分散した分散液中で、該粒子を凝集して凝集粒子を得る凝集工程と、該凝集粒子を加熱して融合させる融合工程と、を少なくとも経て製造されることを特徴とする<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<3> 高T_g単量体及び／又は低T_g単量体が、メタクリル酸エステル又はア

クリル酸エステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーである。

【0024】

<4> 前記 R^{3'} で表される親水性基が、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、スルフォニル基及びアミド基の何れかを含むことを特徴とする<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<5> 前記結着樹脂が、1 種以上の環状反応性基を含み、該環状反応性基が、少なくとも静電荷像現像用トナー製造時の最高温度よりも高い温度で架橋反応することを特徴とする<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

【0025】

<6> 前記環状反応性基が、エポキシ基、アジリジニル基、オキサゾリン基の何れかであることを特徴とする<5>に記載の静電荷像現像用トナーである。

<7> カルボキシル基を含む化合物を含有することを特徴とする<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

【0026】

<8> 下記式 (A) で表される形状係数 S F 1 が、100～140であることを特徴とする<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

$$\text{式 (A)} \quad S F 1 = M L^2 / (4 A / \pi) \times 100$$

(但し、式 (A) において、ML はトナーの最大長 (μm) を表し、A はトナーの投影面積 (μm²) を表す。)

【0027】

<9> 下記式 (B) で表される表面性指標値が、2.0 以下であることを特徴とする<1>に記載の静電荷像現像用トナーである。

$$\text{式 (B)} \quad (\text{表面性指標値}) = (\text{比表面積実測値}) / (\text{比表面積計算値})$$

(但し、式 (B) 中、比表面積計算値は、 $6 \Sigma (n \times R^2) / \{ \rho \times \Sigma (n \times R^3) \}$ で表され、前記比表面積を表す式において、n はコールターカウンターにおけるチャンネル内の粒子数 (個/1 チャンネル) を表し、R はコールターカウンターにおけるチャンネル粒径 (μm) を表し、ρ はトナー密度 (g/μm³) を表す。また、前記チャンネルの分割数は 16 である。なお、分割の大きさは 10

g スケールで 0.1 間隔である。)

【0028】

<10> <1>に記載の静電荷像現像用トナーと、キャリアとを含むことを特徴とする静電荷像現像用現像剤である。

<11> <1>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法であって、少なくとも前記結着樹脂を含む粒子を分散した分散液中で、該粒子を凝集して凝集粒子を得る凝集工程と、該凝集粒子を加熱して融合させる融合工程と、を少なくとも有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【0029】

<12> 静電荷像担持体上に静電潜像を形成する工程と、現像剤を用いて前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体上に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程と、を有する画像形成方法であって、前記現像剤として、<1>に記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法である。

【0030】

<13> 静電荷像担持体上に静電潜像を形成する工程と、現像剤を用いて前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体上に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程と、を有する画像形成方法であって、前記現像剤として、<10>に記載の静電荷像現像用現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法である。

【0031】

【発明の実施の形態】

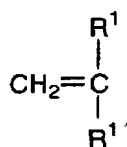
<静電荷像現像用トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーは、下記構造式(1)で表される構造を有し、ガラス転移温度が50℃以上の高T_g単量体と、下記構造式(2)で表される構造を有し、ガラス転移温度が50℃未満の低T_g単量体と、及び下記構造式(3)で表される構造を有する親水性単量体と、の組み合わせからなる共重合体を有する結着樹脂を主成分とすることを特徴とする。

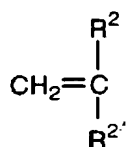
【0032】

【化 3】

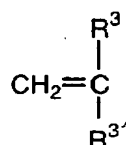
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0033】

構造式(1)～(3)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、水素原子、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、パーフルオロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ハロゲン基、カルバゾール基、ピロリドン基、フォルマール基、シクロヘキシル基、更に官能基を有するアルキル基、又は更に官能基を有するアルキルエステル基を表す。 $\text{R}^{1'}$ 及び $\text{R}^{2'}$ は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、パーフルオロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ハロゲン基、カルバゾール基、ピロリドン基、フォルマール基、シクロヘキシル基、更に官能基を有するアルキル基、又は更に官能基を有するアルキルエステル基を表す。 $\text{R}^{3'}$ は、親水性基を表す。

尚、本発明において、親水性基とは、前記一般式(3)で表される構造を有する単量体において、 R^3 が水素原子であったとき、その単量体のみからなる重合体が水に可溶となるような基をいう。

前記 $\text{R}^{3'}$ で表される親水性基としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、スルフォニル基及びアミド基の何れかを含むことが好ましい。

【0034】

前記構造式(1)で表される構造を有し、ガラス転移温度が50℃以上の高T_g単量体(以下、単に「高T_g単量体」という。)と、下記構造式(2)で表される構造を有し、ガラス転移温度が50℃未満の低T_g単量体(以下、単に「低T_g単量体」という。)と、下記構造式(3)で表される構造を有する親水性単量体(以下、単に「親水性単量体」という。)と、の組み合わせからなる共重合体(以下、単に「本発明に係る共重合体」という。)を有する結着樹脂を主成分とする本発明の静電荷像現像用トナー(以下、単に「トナー」という)がある場合がある。

。)は、従来のスチレン系化合物を含む静電荷像現像用トナーのように、臭気や揮発成分を発散することなく、低温定着性、定着画像耐久性、及びトナーの保存性が優れ、更に耐ホットオフセット性、定着像の表面光沢性などの定着特性に優れ、現像・転写性が良好で画質に優れた画像の形成を可能にした。

【0035】

以下、本発明に係る共重合体について説明する。

本発明に係る共重合体は、高T_g単量体と、低T_g単量体と、親水性単量体と、の組み合わせからなる。本発明に係る共重合体における各単量体の好ましい組成比としては、高T_g単量体と低T_g単量体との比率（高T_g単量体：低T_g単量体）が、50：50～95：5の範囲内あることが好ましい。又、親水性単量体の各単量体に対する割合は、0.5～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることが更に好ましい。本発明に係る共重合体における各単量体の組成比が上述の好ましい範囲内であると、本発明の効果がより顕著となる。

【0036】

前記高T_g単量体の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、ビニルピロリドン、ビニルフォルマール、ビニルカルバゾール、シクロヘキシルエチレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、ビニルアセタール、ヘキサフルオロプロピレン、メチルクロロアクリル酸、エチルクロロアクリル酸、ビニルイソブチラールなどが挙げられる。

【0037】

前記低T_g単量体の例としては、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸テトラデシル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルブチラール、酢酸ビニル、ブチルクロロアクリル酸などが挙げられる。

【0038】

親水性単量体としては、アミド基、アミノ基等の含窒素極性基を有する単量体やメタクリル酸、アクリル酸、桂皮酸、カルボキシエチルアクリレートなどのビ

ニルカルボン酸類などが挙げられる。

【0039】

本発明に係る共重合体における各単量体の好適な組み合わせとしては、高T_g単量体としてメタクリル酸メチル、低T_g単量体としてアクリル酸ブチル、親水性単量体としてアクリル酸からなる組み合わせ、高T_g単量体としてメタクリル酸エチル、低T_g単量体としてメタクリル酸ブチル、親水性単量体としてカルボキシエチルアクリレートからなる組み合わせ、高T_g単量体としてビニルイソブチラール、低T_g単量体としてメタクリル酸オクチル、親水性単量体としてメタクリル酸からなる組み合わせ、等が挙げられる。

【0040】

本発明に係る共重合体においては、高T_g単量体及び／又は低T_g単量体が、メタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルであることが好ましい。

【0041】

上述の本発明のトナーはどのような製造方法により作製されたものであってもよいが、前記高T_g単量体と、低T_g単量体と、親水性単量体と、の組み合わせからなるの組み合わせからなる共重合体を有する結着樹脂の微粒子（以下、「結着樹脂微粒子」という場合がある。）を含む粒子を分散した分散液中で、前記粒子を凝集して凝集粒子を得る凝集工程と、前記凝集粒子を加熱して融合させる融合工程と、を少なくとも経て製造されることが好ましい。

【0042】

本発明に係る結着樹脂は、1種以上の反応性基を含み、前記反応性基が、トナー製造時の最高温度よりも高い温度で架橋反応することが好ましい。

前記反応性基は環状の構造を有する有機化合物基（以下、「環状反応性基」という。）であることが好ましい。該環状反応性基を盛り込むことにより、本発明のトナーを乳化重合凝集法のようなトナー製造時の温度が100℃以下となる製造方法により製造する場合、温度が100℃以上となるような定着や後処理による加熱を引き金として架橋反応を生成せしめ、堅牢なトナー画像を形成することが可能となる。

【0043】

そして前記環状反応性基を本発明に係る結着樹脂に盛り込ませることにより、低温定着性と、トナーとしての機内・機外における保存性、そして定着後の画像としての保存性という両立しがたい3つの性能を両立できるという本発明の効果がより顕著となり好ましい。特に、本発明に係る結着樹脂が、比較的低ガラス転移温度に処方された樹脂をトナーのコア材料に用い、外殻により高ガラス転移温度の樹脂を用いると上述の効果が更に顕著となる。

また、カプセル化などによってトナー表面の熱耐久性を高めることによって、トナーの使用までに機外における保管安定性や連続プリント時などにおける機内の温度上昇（50℃近傍に達する場合もある）下においてもケーキングを発生せずに信頼性の高い画像形成システムの設計が可能となる。

【0044】

前記環状反応性基としては、エポキシ基、アジリジニル基、オキサゾリン基を有する重合性単量体があげられる。更に、トナー中に2価以上のカルボキシル基を含む化合物など、上記反応基と架橋反応を容易に生成せしめるような低分子化合物、高分子化合物が存在すると比較的容易に100℃以上における定着後の架橋生成が認められる。

以下にさまざまな組み合わせによる反応例を示すが、エポキシ基は容易にアジリジニル基、オキサゾリン基など他の基に置き換えることができる。また、加工製造時の最高温度と定着時の温度の差が明瞭にわかれている画像形成方法であれば、必ずしもこの例に限定されるものではない。複数のカルボン酸を有する低分子化合物は、融点をうまく選択することによりワックスのような離型剤効果とともに、シャープな溶融挙動で結着樹脂中に拡散し、または定着像表面に溶け出すことで架橋反応を効果的に実現することができる。

【0045】

カプセルにおけるシェル形成用樹脂にカルボン酸含有ラテックスを用いることも効果的であり、コアとシェルというように構造的反応基を分離することにより、トナー製造中の高分子反応を抑制することにもなる。

また、これらの反応性基をトナー中の別成分として混合、または外添剤などの形でトナー外部に混合し、加熱によって融解混合し、反応せしめる形式でも有効

である。

【0046】

このようなカルボキシル基を代表とする極性基と反応性を有する基を含有する重合性単量体としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-メチルグリシジル、アクリル酸2-メチルグリシジル、アリルグリシジリエーテル、p-ビニル安息香酸グルシジル、メチルグルシジルイタコナー、グリシジリエチルマレアート、グリシジルビニルスルホナート、グルシジル- β -スチレンスルホナート、グリシジルアリルスルホナート、グリシジルメタリルスルホナート等のエポキシ基含有単量体、メタアクロイルアジリジン、アクロイルアジリジン、メタクリル酸2-アジリジニルエチル、アクリル酸2-アジリジニルエチル等のアジリジニル基含有重合性単量体、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル2-オキサゾリン等のアキサゾリン基含有重合性単量体類などを例としてあげることができ、これら1種、または2種以上の混合物を使用することができる。

【0047】

またカルボキシル基を代表とする極性基を含有する重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、カルボキシエチルアクリル酸もしくはこれらのモノエステルまたは塩等があげられ、これらのうち1種または2種以上の混合物を使用することができる。

複数のカルボン酸を有する低分子化合物の例としてはセバシン酸、ドデカンニ酸、マロン酸、オクテニルコハク酸、シュウ酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、ドデシルコハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコ酸、イソドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸、リンゴ酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ドデセニルコハク酸、などが使用可能であるが、前述の湿式製法と組み合わせる場合、セバシン酸（融点135℃）やドデカンニ酸（融点127℃）など水溶性が極めて低いまたは不溶性の化合物で定着温度領域である80℃から150℃に融点を有する物質が特に好ましい

【0048】

本発明のトナーの形状係数 $SF1$ は、画像形成性の点より 100～140 であることが好ましく、110～135 であることがより好ましい。本発明の形状係数 $SF1$ は次のようにして求められる。まず、スライドガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、50 個以上のトナーについて最大長 (ML) と投影面積 (A) を測定し、下記式 (A) より形状係数 $SF1$ を求めた。

$$\text{式 (A)} \quad SF1 = ML^2 / (4A / \pi) \times 100$$

【0049】

本発明のトナーは、形状係数 $SF1$ を 100～140 に調整することにより、より優れた帯電特性、クリーニング性、転写性を有する静電荷像現像用トナーを得ることができる。形状係数 $SF1$ が 140 を超えると、トナー画像を担持する静電荷像担持体から転写体への転写効率が低下して画質の信頼性を損なう場合がある。ここでいうクリーニング性は、最も一般的に使用されるブレード方式のクリーニングによるものである。

【0050】

本発明のトナーは、下記式 (B) で定義する表面性指標を 2.0 以下に調整することにより、良好な転写性を示し、特に表面粗度の大きい紙や転写媒体に対しても均一で、高い転写効率により高い画質を実現できる。前記表面性指標は 1.8 以下であることがより好ましい。

$$\text{式 (B)} \quad (\text{表面性指標値}) = (\text{比表面積実測値}) / (\text{比表面積計算値})$$

但し、式 (B) 中、比表面積計算値は、 $6 \sum (n \times R^2) / \{ \rho \times \sum (n \times R^3) \}$ で表され、前記比表面積を表す式において、 n はコールターカウンターにおけるチャンネル内の粒子数 (個/1チャンネル) を表し、 R はコールターカウンターにおけるチャンネル粒径 (μm) を表し、 ρ はトナー密度 ($\text{g}/\mu\text{m}^3$) を表す。また、前記チャンネルの分割数は 16 である。なお、分割の大きさは \log スケールで 0.1 間隔である。]

【0051】

また、式 (B) 中、比表面積実測値は、ガス吸着・脱着法に基づき測定され、ラングミュラ比表面積を求めることにより得られる。測定装置としては、コール

ター SA3100 型（コールター株式会社製）や、ジェミニ 2360/2375（島津製作所製）等を使用することができる。

【0052】

本発明のトナーの見掛け重量平均分子量は、15,000～55,000が好ましく、20,000～48,000がより好ましい。重量平均分子量が15,000を下回ると、バインダー樹脂の凝集力が低下しやすくなり、オイルレス剥離性が低下する場合があります、55,000を超えると、オイルレス剥離性は良いものの、定着時の平滑化が乏しくなり、光沢度が低下する場合があります。

【0053】

本発明にかかる結着樹脂のガラス転移温度 T_g は 45～70℃、好ましくは 50～65℃の範囲が適当である。 T_g が 45℃を下回ると、高温度域での結着樹脂自体の凝集力が低下するため、定着の際にホットオフセットが生じる場合があります、70℃を超えると十分な溶融が得られず、定着シートの光沢度が低下する場合があります。

【0054】

本発明のトナーの累積体積平均粒径 D_{50} は 3.0～9.0 μm の範囲が好ましく、3.0～8.0 μm がより好ましい。 D_{50} が 3.0 μm を下回ると、帯電性が不十分になり、現像性が低下する場合があります。また、9.0 μm を超えると画像の解像性が低下する場合があります。

【0055】

本発明のトナーの体積平均粒度分布指標 GSD_v は 1.30 以下であることが好ましい。 GSD_v が 1.30 を超えると解像性が低下し、トナー飛散やカブリ等の画像欠陥の原因となる場合があります。

前記累積体積平均粒径 D_{50} や平均粒度分布指標は、例えばコールターカウンター T A I I（日科機社製）、マルチサイザー I I（日科機社製）等の測定器で測定される粒度分布を基にして分割された粒度範囲（チャンネル）に対して体積、数をそれぞれ小径側から累積分布を描いて、累積 16% となる粒径を体積 D_{16v} 、数 D_{16P} 、累積 50% となる粒径を体積 D_{50v} 、数 D_{50P} 、累積 84% となる粒径を体積 D_{84v} 、数 D_{84P} と定義する。これらを用いて、体積平均粒度分布指標（ G

S D v) は $(D_{84v}/D_{16v})^{1/2}$ 、数平均粒度分布指標 (G S D p) は $(D_{84P}/D_{16P})^{1/2}$ として算出される。

【0056】

本発明のトナーに用いられる着色剤としては、公知の着色剤あれば特に限定されないが、例えば、以下に列挙するものを使用することができる。

黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、マグネタイト等を挙げることができる。

【0057】

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、クロムイエロー、ハンザイエロー、ハンザイエロー 10 G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントイエロー NCG 等を挙げることができる。

【0058】

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ GTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジ G、インダスレンブリリアントオレンジ RK、インダスレンブリリアントオレンジ GK 等を挙げることができる。

【0059】

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド 4 R、リソールレッド、ブリリアンカーミン 3 B、ブリリアンカーミン 6 B、デイボンオイルレッド、ピラズロンレッド、ローダミン B レーキ、レーキレッド C、ローズベンガル、エオキシンレッド、アリザリンレーキ、ピグメントレッド 146, 147, 184, 185, 155, 238, 269 などのナフトールレッド等を挙げることができる。

【0060】

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルー、インダスレンブルー BC、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサ

レートなどを挙げることができる。

【0061】

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等を挙げることができる。

緑色顔料としては、酸化クロム、クロムグリーン、ピグメントグリーン、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等を挙げることができる。

【0062】

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等をあげるすることができる。

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等を挙げることができる。

また、染料としては、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料、例えば、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリブルー等があげられる。

【0063】

これらの着色剤は単独もしくは混合して使用される。これらの着色剤は、例えば、回転せん断型ホモジナイザーやボールミル、サンドミル、アトライター等のメディア式分散機、高圧対向衝突式の分散機等を用いて着色剤粒子の分散液を調製することができる。また、これらの着色剤は極性を有する界面活性剤を用いて、ホモジナイザーによって水系に分散することもできる。

【0064】

前記着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透過性、トナー中での分散性の観点から選択される。

前記着色剤の含有量は、トナー構成固体分総重量に対して4～15質量%であることが好ましい。

尚、黒色着色剤として磁性体を用いる場合は、他の着色剤とは異なり、12～240質量%添加することが好ましい。

【0065】

前記着色剤の配合量は、上述の範囲にすることにより、定着時の発色性をより良好に確保することができる。

また、本発明のトナー中における着色剤粒子の中心径（メジアン径）は100～330 nmが好ましい。前記着色剤粒子の中心径を100～330 nmにすることより、OHP透明性及び発色性をより良好に確保することができる。

尚、着色剤粒子の中心径は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-700）で測定した。

【0066】

また、本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合は、磁性粉を含有させてもよい。具体的には、磁場中で磁化される物質を用いるが、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性の粉末、もしくはフェライト、マグネタイト等の化合物が使用される。磁性トナーとして用いる本発明のトナーを水相中で得るときには、磁性体の水相移行性に注意を払う必要が好ましく、予め磁性体の表面を改質し、例えば疎水化处理等を施しておくことがより好ましい。

【0067】

また、本発明に係る結着樹脂をさらに改質する目的で、従来型の樹脂も同時に使用可能であり、それらの結着樹脂の具体例としては、ビニルナフタレン、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメチレン脂肪族カルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、例えばN-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物などの含N極性基を有する単量体やメタクリル酸、アクリル酸、桂皮酸、カルボキシエチルアクリレートなどのビニルカルボン酸類などのビニル系モノマーの単独重合体及び共重合体及び／または

各種ポリエステル類など、さらには各種ワックス類もあわせて使用可能である。

【0068】

ビニル系単量体の場合は、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合を実施して樹脂微粒子分散液を作製することができ、その他の樹脂の場合は油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば、樹脂をそれらの溶剤に解かし、イオン性の界面活性剤や高分子電解質とともにホモジナイザーなどの分散機により水中に微粒子状に分散し、その後加熱又は減圧して溶剤を蒸散することにより、樹脂微粒子分散液を得ることができる。

このようにして得られる本発明の樹脂微粒子分散液中の微粒子の中心径（メジアン径）が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\sim400\text{nm}$ 、より好ましくは $70\sim350\text{nm}$ の範囲が好ましい。

尚、樹脂微粒子の中心径は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-700）で測定した。

【0069】

また、内添剤としてフェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、又はこれら金属を含む化合物などの磁性体を使用したり、帯電制御剤として4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料やトリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することが出来るが、凝集や合一時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点から水に溶解しにくい材料が好適である。

【0070】

本発明のトナーで使用する離型剤の具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を示すシリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類や、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス、ミツロウのような動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロ

プッシュワックス等のような鉱物系・石油系ワックス、及びそれらの変性物などを挙げることができる。

【0071】

これらのワックス類は、室温付近では、トルエンなど溶剤にはほとんど溶解しないか、溶解しても極めて微量である。これらのワックス類は、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱するとともに、強い剪断付与能力を有するホモジナイザーや圧力吐出型分散機（ゴーリンホモジナイザー、ゴーリン社製）で微粒子状に分散させ、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の分散液を作製することができる。

【0072】

また、必要に応じて、画像の耐候性などを向上させるために重合性紫外線安定性単量体などを含有してもよい。

前記重合性紫外線安定性単量体の具体例としては、4-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラピペリジン、4-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのピペリジン系化合物が挙げられ、これらは1種また2種以上を用いることができる。

【0073】

前記離型剤は、トナー構成固体分総重量に対して5～25質量%の範囲で添加することが、オイルレス定着システムにおける定着画像の剥離性を確保する上で好ましい。

尚、得られた離形剤粒子分散液の粒子径は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-700）で測定した。また、離型剤を使用するときには、樹脂微粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子を凝集した後に、さらに樹脂微粒子分散液を追加して凝集粒子表面に樹脂微粒子を付着することが帯電性、耐久

性を確保する観点から好ましい。

【 0 0 7 4 】

本発明のトナーの製造に際し、乳化重合、シード重合、顔料分散、樹脂粒子、離型剤分散、凝集、またはその安定化などに用いる界面活性剤の例としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤、またポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的であり、分散のため手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものが使用可能である。

【 0 0 7 5 】

また、本発明のトナーは、流動性付与やクリーニング性向上の目的で通常のトナーと同様に乾燥した後、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機微粒子やビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態でせん断をかけながらトナー粒子表面に添加して使用することができる。

更に、水中にてトナー表面に付着せしめる場合、無機微粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど通常トナー表面の外添剤として使うすべてのものをイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散することにより使用することができる。

【 0 0 7 6 】

本発明において、樹脂の乳化重合、顔料の分散、樹脂微粒子の分散、離型剤の分散、凝集、凝集粒子の安定化などに界面活性剤を用いることができる。具体的には硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤、またポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的であり、分散手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものを使用できる。

【 0 0 7 7 】

凝集粒子の融合・合一工程を終了した後、任意の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナー粒子を得るが、洗浄工程は帯電性を考慮すると、イオン交換水で十分に置換洗浄することが望ましい。また、固液分離工程には特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好適である。さらに、乾燥工程も特に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。

【0078】

<静電荷像現像用現像剤>

以上に説明したような本発明のトナーは、トナー単独でロールまたはブレードを用いて現像ロール上で帯電させる一成分静電荷像現像用現像剤として用いてもよいし、さらに、キャリアと組合せて静電荷像現像用現像剤（以下、「現像剤」と略す）として用いることもできる。すなわち、本発明の現像剤は、本発明のトナーと、キャリアと、を含んでなることが好ましい。

前記キャリアとしては、公知のキャリアであれば特に制限されるものでなく、鉄粉系キャリア、フェライト系キャリア、表面コートフェライトキャリア等が使用できる。

キャリアは、その形状として球形、不定形のいずれも使用可能である。またキャリアの体積平均粒径は、 $20\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、 $25\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ の範囲内のものがより好ましく使用できる。

【0079】

<画像形成方法>

次に、本発明の画像形成方法について説明する。

本発明の画像形成方法は、静電荷像担持体上に静電潜像を形成する工程と、現像剤を用いて前記静電潜像を現像しトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体上に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程と、を少なくとも含む画像形成方法において、前記現像剤として、本発明のトナー又は現像剤を用いる。

なお、本発明の画像形成方法は、上記した4つの工程を少なくとも含むものであれば特に限定されず、必要に応じて他の工程を含むものであってもよい。

本発明の画像形成方法は、本発明のトナー又は現像剤を用いて画像を形成するために、優れた耐光性及び現像・転写性を示し、鮮明で高画質な画像が得られる。

【0080】

【実施例】

以下、本発明を実施例で具体的に説明するが、本発明を何ら限定するものではない。

尚、トナーは下記の樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液、離形剤粒子分散液をそれぞれ調製し、これを所定の割合で混合し攪拌しながら、金属塩の重合体を添加し、イオンの中和させて凝集粒子を形成する。次いで、無機水酸化物を添加して系内のpHを弱酸性から中性に調整した後、前記樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度に加熱して融合・合一する。反応終了後、十分な洗浄、固液分離、乾燥の工程を経て所望のトナーを得る。

以下、それぞれの調製方法を説明する。

【0081】

(樹脂微粒子分散液(1)の調製)

メタクリル酸メチル：460質量部

nブチルアクリレート：140質量部

カルボキシメチルアクリル酸：18質量部

ドデカンチオール：12質量部

前記成分を混合溶解して溶液を調製する。

他方、アニオン性界面活性剤(ダウケミカル社製、ダウファックス)12質量部をイオン交換水250質量部に溶解し、前記溶液を加えてフラスコ中で分散し乳化する。(単量体乳化液A)

【0082】

次に、アニオン性界面活性剤(ダウケミカル社製、ダウファックス)1質量部を555質量部のイオン交換水に溶解し、重合用フラスコに仕込む。その後、重合用フラスコを密栓し、還流管を設置し、窒素を注入しながら、ゆっくりと攪拌しながら、75℃まで重合用フラスコをウォーターバスで加熱し保持する。更に

、過硫酸アンモニウム 9 質量部をイオン交換水 43 質量部に溶解し、重合用フラスコ中に定量ポンプを介して、20 分かけて滴下した後、単量体乳化液 A を定量ポンプを介して 200 分かけて滴下する。その後、ゆっくりと攪拌を続けながら重合用フラスコを 75℃ に、3 時間保持して重合を終了する。

これにより微粒子の中心径が 210 nm、ガラス転移温度が 52.5℃、重量平均分子量が 19500、固形分量が 42% のアニオン性樹脂微粒子分散液 (1) を得た。

【0083】

(樹脂微粒子分散液 (2) の調製)

メタクリル酸イソプロピル: 540 質量部

n ブチルアクリレート: 60 質量部

アクリル酸: 12 質量部

ドデカンチオール: 18 質量部

前記成分を混合溶解して溶液を調製する。

シェル用の樹脂微粒子分散液 (1) の調製と同様の操作により重合を実施した。これにより微粒子の中心径が 190 nm、ガラス転移温度が 55.0℃、重量平均分子量が 21000、固形分量が 42% のアニオン性樹脂微粒子分散液 (2) を得た。

【0084】

(樹脂微粒子分散液 (3) の調製)

メタクリル酸エチル: 570 質量部

n ブチルアクリレート: 30 質量部

カルボキシエチルアクリル酸: 18 質量部

メタクリル酸グリシジル: 6 質量部

ドデカンチオール: 12 質量部

前記成分を混合溶解して溶液を調製する。

他方、アニオン性界面活性剤 (ダウケミカル社製、ダウファックス) 12 質量部をイオン交換水 250 質量部に溶解し、前記溶液を加えてフラスコ中で分散し乳化する。(単量体乳化液 B)

【0085】

次に、アニオン性界面活性剤（ダウケミカル社製、ダウファックス）1質量部を555質量部のイオン交換水に溶解し、重合用フラスコに仕込む。重合用フラスコを密栓し、還流管を設置し、窒素を注入しながら、ゆっくりと攪拌しながら、75℃まで重合用フラスコをウオーターバスで加熱し、保持する。過硫酸アンモニウム9質量部をイオン交換水43質量部に溶解し、重合用フラスコ中に定量ポンプを介して、20分かけて滴下した後、単量体乳化液Bを定量ポンプを介して200分かけて滴下する。その後、ゆっくりと攪拌を続けながら重合用フラスコを75℃に、3時間保持して重合を終了する。

これにより微粒子の中心径が220 nm、ガラス転移温度が49.0℃、重量平均分子量が25000、固形分量が42%のアニオン性樹脂微粒子分散液（3）を得た。

【0086】

（樹脂微粒子分散液（4）の調製）

スチレン：460質量部

nブチルアクリレート：140質量部

カルボキシメチルアクリル酸：18質量部

ドデカンチオール：12質量部

前記成分を混合溶解して溶液を調製する。

他方、アニオン性界面活性剤（ダウケミカル社製、ダウファックス）12質量部をイオン交換水250質量部に溶解し、前記溶液を加えてフラスコ中で分散し乳化する。（単量体乳化液C）

【0087】

次に、アニオン性界面活性剤（ダウケミカル社製、ダウファックス）1質量部を555質量部のイオン交換水に溶解し、重合用フラスコに仕込む。その後、重合用フラスコを密栓し、還流管を設置し、窒素を注入しながら、ゆっくりと攪拌しながら、75℃まで重合用フラスコをウオーターバスで加熱し、保持する。更に、過硫酸アンモニウム9質量部をイオン交換水43質量部に溶解し、重合用フラスコ中に定量ポンプを介して、20分かけて滴下した後、単量体乳化液Cを定

量ポンプを介して200分かけて滴下する。その後、ゆっくりと攪拌を続けながら重合用フラスコを75℃に、3時間保持して重合を終了する。

これにより微粒子の中心径が200 nm、ガラス転移温度が54.0℃、重量平均分子量が18500、固形分量が42%のアニオン性樹脂微粒子分散液（4）を得た。

【0088】

（樹脂微粒子分散液（5）の調製）

メタクリル酸メチル：468質量部

nブチルアクリレート：144質量部

ドデカンチオール：12質量部

前記成分を混合溶解して溶液を調製する。

他方、アニオン性界面活性剤（ダウケミカル社製、ダウファックス）12質量部をイオン交換水250質量部に溶解し、前記溶液を加えてフラスコ中で分散し乳化する。（単量体乳化液D）

【0089】

次に、アニオン性界面活性剤（ダウケミカル社製、ダウファックス）1質量部を555質量部のイオン交換水に溶解し、重合用フラスコに仕込む。その後、重合用フラスコを密栓し、還流管を設置し、窒素を注入しながら、ゆっくりと攪拌しながら、75℃まで重合用フラスコをウォーターバスで加熱し、保持する。更に、過硫酸アンモニウム9質量部をイオン交換水43質量部に溶解し、重合用フラスコ中に定量ポンプを介して、20分かけて滴下した後、単量体乳化液Dを定量ポンプを介して200分かけて滴下する。その後、ゆっくりと攪拌を続けながら重合用フラスコを75℃に、3時間保持して重合を終了する。

これにより微粒子の中心径が240 nm、ガラス転移温度が55.0℃、重量平均分子量が21500、固形分量が42%のアニオン性樹脂微粒子分散液（5）を得た。

【0090】

（ジカルボン酸化合物粒子分散液の調製）

ドデカン二酸（融点127℃）：50質量部

アニオン性界面活性剤（ダウケミカル製 ダウファクス）：5 質量部

イオン交換水：200 質量部

前記成分を 130℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA 社製、ウルトラタラックス T50）で十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザー（ゴーリンホモジナイザー、ゴーリン社製）で分散処理し、中心径 160 nm、固形分量 21.5% のジカルボン酸化合物粒子分散液を得た。

【0091】

（着色剤粒子分散液（1）の調製）

サイアン顔料（大日本インキ化学工業社製、C. I. Pigment Blue 15：3）：50 質量部

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬製、ネオゲン R）：5 質量部

イオン交換水：200 質量部

前記成分を混合溶解し、ホモジナイザー（IKA 社製、ウルトラタラックス）により 10 分間予備分散し、さらにサンドミルで 2 時間分散することにより中心径 140 nm、固形分量 21.5% のサイアン着色剤粒子分散液（1）を得た。

【0092】

（着色剤粒子分散液（2）の調製）

着色剤粒子分散液（1）の調製において、サイアン顔料の代わりにマゼンタ顔料（大日精化社製、ジメチルキナクリドン C. I. Pigment Red 122）を用いた以外は着色剤粒子分散液（1）と同様に調製して、中心径 120 nm、固形分量 21.5% のマゼンタ着色剤粒子分散液（2）を得た。

【0093】

（着色剤粒子分散液（3）の調製）

着色剤粒子分散液（1）の調製において、サイアン顔料の代わりに黄顔料（クラリアント社製、C. I. Pigment Yellow 93）を用いた以外は、着色剤粒子分散液（1）と同様に調製して、中心径 185 nm、固形分量 21.5% の着色剤粒子分散液（3）を得た。

【0094】

(離型剤粒子分散液の調製)

パラフィンワックス (日本精蠟社製、HNPO190 ; 融点 85℃) : 50 質量部

アニオン性界面活性剤 (ダウケミカル製 ダウファクス) : 5 質量部

イオン交換水 : 200 質量部

前記成分を 95℃ に加熱して、ホモジナイザー (IKA 社製、ウルトラタラックス T50) で十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザー (ゴーリンホモジナイザー、ゴーリン社製) で分散処理し、中心径 180 nm、固形分量 21.5% の離型剤粒子分散液を得た。

【0095】

〔実施例 1〕

(トナー粒子の調製)

樹脂微粒子分散液 (1) : 200 質量部 (樹脂 84 質量部)

着色剤粒子分散液 (1) : 40 質量部 (顔料 8.6 質量部)

離型剤粒子分散液 : 30 質量部 (離型剤 6.45 質量部)

ポリ塩化アルミニウム : 0.15 質量部

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (IKA 社製、ウルトラタラックス T50) で十分に混合・分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 48℃ まで加熱し、48℃ で 60 分間保持した後、樹脂微粒子分散液 (1) を 68 質量部 (樹脂 28.56 質量部) 追加して緩やかに攪拌した。その後、0.5 モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液で系内の pH を 6.5 に調整した後、攪拌を継続しながら 95℃ まで加熱した。95℃ までの昇温の間、通常の場合、系内の pH は、5.0 程度まで低下したがそのまま保持した。反応終了後、冷却し、濾過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過で固液分離した。そして、40℃ のイオン交換水 3 リットル中に再分散し、15 分、300 rpm で攪拌、洗浄した。この洗浄操作を 5 回繰り返し、ヌッチェ式吸引濾過で固液分離し、次いで、真空乾燥を 12 時間行いトナー粒子を得た。

このトナー粒子の粒径をコールターカウンターで測定したところ、累積体積平

均粒径 D_{50} が $5.2\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 GSD_v が 1.21 、表面性指標は、 1.50 であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めたトナー粒子の形状係数 $SF1$ は 130 のポテト形状であった。

【0096】

上記のトナー粒子 50 質量部に対し、疎水性シリカ（キャボット社製、TS720） 1.2 質量部を添加し、サンプルミルで混合して外添トナーを得た。更に、ポリメチルメタアクリレート（綜研化学社製）を 1% 被覆した平均粒径 $50\mu\text{m}$ のフェライトキャリアを用い、トナー濃度が 5% になるように前記の外添トナーを秤量し、両者をボールミルで 5 分間攪拌・混合して現像剤を調製した。

【0097】

（トナーの評価）

上記現像剤を使用し、富士ゼロックス社製のDC1250の改造機において、転写用紙として富士ゼロックス社製Jコート紙を使用し、プロセススピード（定着部材の周速度）を $180\text{mm}/\text{sec}$ に調整してトナーの定着性を調べたところ、PFAチューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であった。また、最低定着温度は 140°C で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されていることが確認された。この定着温度 180°C における画像の表面光沢は 45% と良好であり、現像性、転写性とも良好であり、画像濃度の均一性も高く、高い彩度を示した。

また、定着温度 220°C においてもホットオフセットの発生は見られなかった。100枚連続して画像を定着した際の揮発分による臭気の発生状態を官能的に確認したが、まったく問題ない範囲であった。更に、耐光性試験の結果、画像に変色がみられなかった。一方、 180°C におけるJ紙上のべた定着画像を折りたたみ、広げる操作により定着画像の脆さを評価したが、問題はみられなかった。

【0098】

尚、DC1250（富士ゼロックス社製）の改造機による画像の定着方法は、静電荷像担持体上に静電潜像を形成する工程と、現像剤を用いて前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程と、前記トナー画像を転写体上に転写する工程と、前記トナー画像を熱定着する工程とを含むものである。

【0099】

〔実施例2〕

実施例1において、コア用樹脂微粒子分散液（1）から樹脂微粒子分散液（2）に変更し、着色剤粒子分散液（1）から着色剤粒子分散液（2）に変更し、95℃加熱時のpHを4.0に維持した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は5.10 μm 、体積平均粒度分布指標 GSD_v が1.19、表面性指標は、1.20であった。形状係数 SF_1 は1.15と球状であった。

【0100】

このトナー粒子を用いて実施例1と同様に外添トナーを得てさらに現像剤を調製し、実施例1と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、PFAチューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であった。また、最低定着温度は140℃で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されることが確認された。この定着温度180℃における画像の表面光沢は55%と良好であり、現像性、転写性とも良好であり、画像濃度の均一性も高く、画像も高い彩度を示した。また、定着温度200℃において若干のホットオフセットの発生がみられたものの実用上問題のない範囲であった。100枚連続して画像を定着した際の揮発分による臭気の発生状態を官能的に確認したが、まったく問題ない範囲であった。更に、耐光性試験の結果、画像に変色がみられなかった。一方、180℃におけるJ紙上のべた定着画像を折りたたみ、広げる操作により定着画像の脆さを評価したが、問題はみられなかった。

【0101】

〔実施例3〕

実施例2において、樹脂微粒子分散液（2）から樹脂微粒子分散液（3）に変更し、着色剤粒子分散液（2）から着色剤粒子分散液（3）に変更し、95℃保持時のpHを6.5の一定値とした以外は、実施例2と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は4.80 μm 、体積平均粒度分布指標 GSD_v が1.21、表面性指標は、1.80であり、形状係数 SF_1 は1.3

8 のポテト状であった。

【0 1 0 2】

このトナー粒子を用いて実施例 1 と同様に外添トナーを得てさらに現像剤を調製し、実施例 1 と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、P F A チューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であった。また、最低定着温度は 1 2 5 °C で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されていることが確認された。この定着温度 1 8 0 °C における画像の表面光沢は 5 0 % と良好であり、現像性、転写性とも良好であり、画像濃度の均一性も高かった。

この定着サンプルについては画像のブロッキング性を評価するために 1 6 0 °C で定着した 5 c m 角にきりとった 2 枚のべた画像の画像面を向かい合わせにして、重ね、画像面に 8 0 g / c m² の加重がかかるように重りを置き、6 0 °C の恒温槽中に 4 8 時間放置し、取り出して冷却した後、2 枚のべた画像をはがしたが、まったく接着しておらず、画像欠損及び光沢の経時変化などもほとんど見られなかった。また、定着温度 2 1 0 °C において若干ホットオフセットの発生はみられたが実用上問題内範囲であった。1 0 0 枚連続して画像を定着した際の揮発分による臭気の発生状態を官能的に確認したが、まったく問題ない範囲であった。更に、耐光性試験の結果、画像に変色がみられなかった。一方、1 8 0 °C における J 紙上のべた定着画像を折りたたみ、広げる操作により定着画像の脆さを評価したが、問題はみられなかった。

【0 1 0 3】

〔実施例 4〕

実施例 3 において、初期の樹脂微粒子分散液、顔料分散液、離型剤分散液、ポリ塩化アルミニウムの混合物にジカルボン酸化合物粒子分散液を 1 0 質量部加え、9 5 °C 保持時の P H を 4 . 0 の一定値とした以外は、実施例 3 と同様にしてトナー粒子を得た。このトナー粒子の累積体積平均粒径 D₅₀ は 6 . 5 0 μ m、体積平均粒度分布指標 G S D_v が 1 . 2 2、表面性指標は、1 . 1 0 であり、形状係数 S F 1 は 1 1 8 の球状であった。

【0 1 0 4】

このトナー粒子を用いて実施例 1 と同様に外添トナーを得てさらに現像剤を調

製し、実施例 1 と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、P F A チューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であり、1 2 5℃で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されていることが確認された。この定着温度 1 8 0℃における画像の表面光沢は 5 7 % と良好であり、現像性、転写性とも良好であり、画像濃度の均一性も高かった。また、定着温度 2 2 0℃において、オフセットの発生は見られなかった。1 0 0 枚連続して画像を定着した際の揮発分による臭気の発生状態を官能的に確認したが、まったく問題ない範囲であった。このサンプルについては画像のブロッキング性を評価するために 1 6 0℃で定着した 5 c m 角にきりとった 2 枚のべた画像の画像面を向かい合わせにして、重ね、画像面に 8 0 g / c m² の加重がかかるように重りを置き、6 0℃の恒温槽中に 4 8 時間放置し、取り出して冷却した後、2 枚のべた画像をはがしたが、まったく接着しておらず、画像欠損及び光沢の経時変化などもいっさいみられなかった。更に、耐光性試験の結果、画像に変色がみられなかった。一方、1 8 0℃における J 紙上のべた定着画像を折りたたみ、広げる操作により定着画像の脆さを評価したが、問題はみられなかった。

【 0 1 0 5 】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、コア用樹脂微粒子分散液（1）から樹脂微粒子分散液（4）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子を得た。このトナー粒子の累積体積平均粒径 D₅₀ は 5 . 5 0 μ m、体積平均粒度分布指標 G S D_v が 1 . 2 0、表面性指標は、1 . 6 0 であった。形状係数 S F 1 は 1 3 0 とポテト状であった。

【 0 1 0 6 】

このトナー粒子を用いて実施例 1 と同様にして外添トナーを得てさらに現像剤を調製し、実施例 1 と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、P F A チューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であった。また、最低定着温度は 1 4 5℃以上で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されていることが確認された。この定着温度 1 8 0℃における画像の表面光沢は 4 2 % とやや低めであったが、現像性、転写性とも良好であり、画像濃度の均一性も

高く、画像も高い彩度を示した。また、定着温度 2 1 0 ℃において若干のホットオフセットの発生がみられた。1 0 0 枚連続して画像を定着した際の揮発分による臭気の発生状態を官能的に確認したが、定着機周辺からやや刺激性の臭気が感じられた。更に、耐光性試験の結果、サイアン画像の黄化によりやや緑がかった画像に変色がみられた。一方、1 8 0 ℃での J 紙上のべた定着画像を折りたたみ、広げる操作により定着画像の脆さを評価したが、実施例 1 ～ 4 の場合に比較して、画像の欠けにより大きな画像欠損がみられた。

【0 1 0 7】

〔比較例 2〕

実施例 1 において、コア用樹脂微粒子分散液（1）から樹脂微粒子分散液（5）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子を得ようとしたが、粒度分布が広い凝集粒子しか得られず、それでも、粒径が約 5 ミクロンに達した段階で、0. 5 モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液で系内の pH を 6. 5 に調整した後、攪拌を継続しながら 9 5 ℃まで加熱したところ、凝塊化が生じて、トナー粒子を得ることができなかった。

【0 1 0 8】

【表 1】

樹脂微粒子分散液	番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
	添加量 (質量部)	(1)	(2)	(3)	(3)	(4)	(5)
ドデカン二酸分散液	268	268	268	268	268	268	268
	なし	なし	なし	なし	10質量部添加	なし	なし
結着樹脂のガラス転移温度 (°C)							
		52.5	55.0	49.0	49.0	54.0	55.0
着色剤粒子分散液	番号	(1)	(2)	(3)	(3)	(1)	(1)
	添加量 (質量部)	40	40	40	40	40	40
離型剤粒子分散液の添加量 (質量部)	30	30	30	30	30	30	30
累積体積平均粒子径 D^{50} (μm)							
		5.20	5.10	4.80	6.50	5.50	評価不能
形状係数 SF1							
		130	115	138	118	130	評価不能
表面指標							
		1.50	1.20	1.80	1.10	1.60	評価不能
最低定着温度 (°C)							
		140	115	125	125	145	評価不能
ホットオフセット温度 (°C)							
		>220	200	210	>220	210	評価不能
画像濃度均一性							
		○	○	○	○	○	評価不能
画像の光沢性							
		45	55	50	57	42	評価不能
定着時のトナーの臭気							
		○	○	○	○	×	評価不能
画像のプロッキング性							
		—	—	○	◎	—	評価不能
耐光性							
		○	○	○	○	×	評価不能
画像の脆さ							
		○	○	○	○	×	評価不能

【0109】

(定着性および画像の各種の評価方法および評価基準)

ー最低定着温度ー

最低定着温度の評価は、画像を布で摺擦した際に、画像の汚染が発生する最も高い定着温度を最低定着温度とした。

【0 1 1 0】

ーホットオフセット発生温度ー

ホットオフセット発生温度は、トナーが定着ロールに付着し、定着用紙後端に再付着が観察される最も低い定着温度を確認することにより求めた。

【0 1 1 1】

ー画像濃度均一性ー

画像濃度均一性は、原稿画像において中心部と4角に5 c m角のべた画像を置き、この5点の画像濃度の同等性を目視確認し、○、×の判断を行った。

なお、表1中の「○」は画像濃度が均一で実用上問題のないレベルであることを意味し、「×」は画像濃度が不均一で実用上問題となるレベルであることを意味する。

【0 1 1 2】

ー画像の光沢性ー

富士ゼロックス社製Jコート紙上に形成した画像を、村上色彩技術研究所製グロスメーターGMDでの75度光沢を測定することにより光沢性を評価した。

【0 1 1 3】

ー定着時のトナーの臭気ー

100枚連続して画像を定着した際のトナーの揮発分による臭気の発生状態を官能的に確認し、評価した。

なお、表1中の「○」は臭気が確認できないことを意味し、「×」は臭気が確認できた場合を意味する。

【0 1 1 4】

ー画像のブロッキング性ー

画像のブロッキング性の評価は、次のようにして行った。まず、160℃で定着したべた画像を5 c m角に切り取ったものを2枚準備し、このべた画像の画像面を向かい合わせにして重ねた後、画像面に80 g / c m²の加重がかかるよう

に重りを置いた。この状態で、画像面同士を重ねた 2 枚のべた画像を、60℃の恒温槽中に 48 時間放置した後、取り出して冷却した。次に、画像面同士を重ねた 2 枚のべた画像をはがした際に、画像欠損が発生するか否かを目視で観察して確認することにより画像のブロッキング性を評価した。

なお、表 1 中の「◎」は 2 枚の画像を剥がした際に、接着しておらず、画像欠損や光沢の経時変化がみられない状態を意味し、「○」は 2 枚の画像を剥がした際に、接着しておらず、わずかに画像欠損や光沢の経時変化がみられるが、実用上問題のないレベルであることを意味し、「×」は 2 枚の画像を剥がした際に、接着が起こっており、剥がした際に用紙の破れや画像欠損が発生する状態を意味する。

【0115】

－耐光性－

東洋精機製 SUNTEST CPS+ を使用し、富士ゼロックス（株）製 J 紙上に定着したべた画像を 72 時間のキセノン光暴露し、画像の色変化を目視で観察し確認することにより耐光性を評価した。

なお、表 1 中の「○」は変化がみられないことを意味し、「×」は明らかな変化が見られることの場合を意味する。

【0116】

－画像脆さ－

180℃における J 紙上のべた定着画像を折りたたみ、広げる操作を行なった後、画像の色変化を目視で観察し確認することにより画像脆さを評価した。

なお、表 1 中の「○」は画像欠損が確認できないことを意味し、「×」は画像欠損が確認できることの場合を意味する。

【0117】

【発明の効果】

本発明は、広色再現範囲を有する高画質かつ高耐久のカラー画像を形成でき、熱定着時の臭気や揮発分の発生を低減でき、優れた耐光性及び現像・転写性を示し、鮮明で高画質な画像が得られる静電荷像現像用トナー、該静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像用現像剤および画像形成方法を提供することがで

きる。

【書類名】 要約書

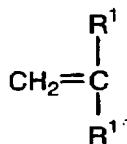
【要約】

【課題】 広色再現範囲を有する高画質かつ高耐久のカラー画像を形成でき、熱定着時の臭気や揮発分の発生を低減でき、優れた耐光性及び現像・転写性を示し、鮮明で高画質な画像が得られる静電荷像現像用トナー、該静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像用現像剤および画像形成方法を提供する。

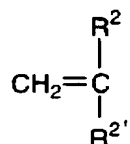
【解決手段】 下記構造式(1)で表される構造を有し、ガラス転移温度が50℃以上の高T_g単量体と、下記構造式(2)で表される構造を有し、ガラス転移温度が50℃未満の低T_g単量体と、下記構造式(3)で表される構造を有する親水性単量体と、の組み合わせからなる共重合体を有する結着樹脂を主成分とすることを特徴とする静電荷像現像用トナー、該静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像用現像剤および画像形成方法。

【化1】

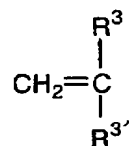
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



(詳細は本文中で説明。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 2 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社